Zur Kenntnis 1^1-alkylierter Styrole.

University
NOV
1904

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

Walter L. Halle

aus Wien.

Heidelberg.
Buchdruckerei von Karl Rössler.
1904.

DEM ANDENKEN

MEINES VERSTORBENEN VATERS

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153506_0066

Vorliegende Arbeit ist auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. A. Klages im chemischen Universitäts-Laboratorium ausgeführt worden; an dieser Stelle sage ich meinem verehrten Lehrer für die liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

Theoretischer Teil.

1^1 alkylierte Styrole der Formel $ArC\begin{cases} C_n H_{2n} \\ C_n H_{2n+1} \end{cases}$ sind in grösserer Anzahl erst in den letzten Jahren bekannt geworden. Der einfachste Vertreter der 1^1-alkylierten Styrole, das Metho(1^1)-Vinylbenzol $C_6H_5C\begin{cases} CH_2 \\ CH_3 \end{cases}$ und das Aetho(1^1)propenyl(1^1)benzol oder Amenylbenzol $C_6H_5C\begin{cases} CH \cdot CH_3 \\ C_2H_5 \end{cases}$ waren bis dahin die einzigen bekannten Vertreter. Das Metho(1^1)-Vinylbenzol ist von Richard Meyer[1]) in Form der Sulfosäure durch Oxydation von Cumolsulfosäure $C_6H_4<\begin{matrix} C_3H_7 \\ SO_3H \end{matrix}$ mit Kaliumpermanganat zu Oxypropylbenzolsulfosäure und Wasserabspaltung durch Erhitzen auf 140° erhalten worden. Das Amenylbenzol ist von Dafert[2]) aus Bromamylbenzol $C_6H_5CH\begin{cases} CH_2CH_2Br \\ C_2H_5, \end{cases}$ das er aus heissem Amylbenzol durch Eintragen von Brom darstellte, durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in der Bombe auf 100° erhalten worden. Die Angaben über das Amenylbenzol stimmen mit meinen Resultaten nicht ganz überein, im experimentellen Teil ist darauf näher hingewiesen.

---

1) Annalen 219. 302.

2) Wiener Monatshefte 4. 153. 616.

Der Grund, weshalb so wenig 1¹-alkylierte Styrole dargestellt wurden, liegt darin, dass man zu ihrer Synthese wesentlich tertiäre Alkohole der aromatischen Reihe heranziehen muss, die erst durch die Grignard'sche Reaktion leichter zugänglich geworden sind. Als einziger Vertreter von fettaromatischen tertiären Carbinolen ist bis zum Jahre 1899 nur das von Richard Meyer[1]) dargestellte Dimethylphenylcarbinol $C_6H_5C\begin{smallmatrix}CH_3\\OH\\CH_3\end{smallmatrix}$ zu finden. Die Synthese von Butlerow, die in der aliphatischen Reihe mit gutem Erfolge angewandt wurde, konnte zur Darstellung von fettaromatischen tertiären Alkoholen nicht verwendet werden, da die Ausbeuten sehr schlecht sind, überdies das Arbeiten mit Zinkalkylen ein ziemlich umständliches und durch die leichte Entzündbarkeit auch gefährliches ist. Grignard[2]) hat gezeigt, dass man mit grossen Vorteilen das Zink durch das Magnesium ersetzen kann. Magnesiumspähne lösen sich in Halogenalkylen unter Zusatz von absolutem Aether mit heftiger Reaktion auf. Die entstehenden Magnesiumverbindungen sind nicht selbstentzündlich und reagieren glatt mit Aldehyden, Ketonen, Säureestern etc. unter Bildung von sekundären und tertiären Alkoholen. Lässt man Magnesiumhalogenalkyl auf Ketone einwirken, so geht der Prozess nach folgenden Gleichungen vor sich:

$$ArCOR + \underset{(Br)}{MgJR'} + (C_2H_5)_2O = ArC\begin{smallmatrix}R\\OMgJ(Br)\cdot(C_2H_5)_2O\\R^1\end{smallmatrix}$$

Verdünnte Säuren zersetzen dieses Aetherdoppelsalz unter Bildung des tertiären Alkohols

$$ArC\begin{smallmatrix}R\\OMgJ(Br)\\R^1\end{smallmatrix} + H_2O = ArC\begin{smallmatrix}R\\OH\\R'\end{smallmatrix} + Mg\begin{smallmatrix}J(Br)\\OH\end{smallmatrix}$$

Die Ausbeuten sind sehr gut und betragen bis zu 80%.

1) Annalen 219. 302.

2) Compt. rend. 130. 1322. — Sur les combinaisons organomagnesiennes mixtes. Lyon 1901.

Die allgemeine Anwendbarkeit dieser Reaktion ist von Grignard und seinen Mitarbeitern, sowie von anderen Forschern durch eine grosse Reihe von Versuchen dargetan worden.

Statt der Ketone kann man, wie schon gesagt, meist mit demselben guten Erfolge Säureester verwenden. Der Prozess verläuft dann folgendermassen:

1. $ArCOOR + RMgJ(Br) = ArC(OMgJ(Br))(OR)R$

2. $ArC(OMgJ(Br))(OR)R + RMgJ(Br) = ArC(R)(OMgJ(Br))R + ROMgJ(Br)$

3. $ArC(R)(OMgJ(Br))R + H_2O = ArC(R)(OH)R + Mg(J(Br))(OH)$

$$ROMgJ(Br) + H_2O = ROH + Mg(J(Br))(OH)$$

In diesem Falle sind wie ersichtlich 2 Moleküle Magnesiumhalogenalkyl notwendig. Sonst verläuft der Prozess unter denselben Bedingungen wie bei Anwendung von Ketonen. Auch diese Reaktion ist, wie durch Untersuchungen von Béhal[1]) und Anderer festgestellt wurde, allgemeiner Anwendung fähig.

In vorliegender Arbeit wurde die Einwirkung von Magnesiumjodalkylen auf Propionylbenzol $C_6H_5COC_2H_5$, Benzoesäureäthylester $C_6H_5COOC_2H_5$, p-Methyltolylketon $C_6H_4(CH_3) \cdot COCH_3$ und p-Aceto-o-Xylol $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot COCH_3$ zur Darstellung von tertiären Alkoholen benützt. Einige dieser Carbinole spalten beim Destillieren im Vakuum Wasser ab und konnten deshalb nicht rein dargestellt und näher untersucht werden.

Aus diesen tertiären Alkoholen entstehen beim Sättigen der ätherischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure

1) Compt. rend. 32. 480.

Chloride der Formel $ArC\begin{matrix}R\\R\end{matrix}\cdot Cl$. Die Chloride lassen sich, wie Klages und Fanto[1]), Pierstorff[2]) und Keil[3]) gezeigt haben, durch Kochen mit trockenem Pyridin in die betreffenden Styrole überführen.

$$ArC\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix}Cl + C_5H_5N = ArC\begin{matrix}C_nH_{2n}\\C_nH_{2n+1}\end{matrix} + C_5H_5N\cdot HCl$$

Die Abspaltung der Salzsäure durch Pyridin kann entweder durch 6stündiges Kochen des Chlorides mit der 5fachen Menge Pyridin im offenen Kolben mit Rückflusskühler oder durch Erhitzen mit der bimolekularen Menge Pyridin in einer Volhardtschen Bombe auf 120—130° geschehen. Unter gewissen Umständen kann man, wie von Keil[3]) gefunden wurde, Zwischenprodukte, sogenannte Pyridyliumchloride isolieren, die grosse Aehnlichkeit mit den Chloriden der quarternären Basen aufweisen. Bei meinen Untersuchungen ging die Abspaltung der Salzsäure immer glatt vor sich, derartige Zwischenprodukte, die sich vielleicht intermediär bilden, konnten nicht isoliert werden.

Die 1¹-alkylierten Styrole gehen wie Klages und Hahn[1]) gezeigt haben durch Reduktion mit absolutem Alkohol und Natrium in die betreffenden gesättigten Benzolkohlenwasserstoffe über. Auf Veranlassung von Herrn Privatdozenten Dr. Klages habe ich, von den erwähnten Ketonen und Ester ausgehend, eine Reihe 1¹-alkylierter Styrole gewonnen und daraus gesättigte Kohlenwasserstoffe dargestellt. Von diesen sind bisher nur das Metho(1¹)propen(1¹ylbenzol $C_6H_5C\begin{matrix}CH\cdot CH_3\\CH_3\end{matrix}$ von Klages und Hahn[4]) und

1) Fanto, Dissertation, Heidelberg 1899.
2) Pierstorff, Dissertation, Heidelberg 1901.
3) Keil, Dissertation, Heidelberg 1903.
4) B. B. 35. III. 2642. 3508.

das Aetho(1¹)propen(1¹)ylbenzol $C_6H_5C\begin{cases}CHCH_3\\C_2H_5\end{cases}$, sowie

das Aetho(1¹)propylbenzol $C_6H_5CH\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$ von Lippmann

und Luginin und von Dafert[1]) dargestellt worden. —

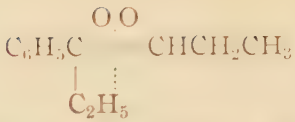
Die Styrole sind leichtflüssige, farblose Oele von starkem meist angenehmem Geruch, die alkoholische Permanganatlösung nach einigen Sekunden reduzieren und Brom unter Zischen addieren. Die entstehenden Dibromide sind dicke, gelblich gefärbte, gewürzartig riechende Oele. In einigen Fällen reagieren die Styrole mit Aethylnitrit und Acetylchlorid unter Bildung von Nitrosylchloriden, die durch gute Schmelzpunkte charakterisiert sind und zur Identifizierung der Styrole dienen können.

Bei den von mir dargestellten Styrolen ist es notwendig gewesen, behufs Feststellung des Platzes der Doppelbindung, Spaltung durch Oxydation vorzunehmen, um durch die Identifizierung eines der Spaltungsprodukte Rückschlüsse auf die Konstitution der Styrole zu ziehen. Der Konstitutionsnachweis wurde in allen Fällen durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure geführt; beim Kochen mit diesem Oxydationsmittel werden die Styrole glatt an der Doppelbindung aufgespalten. Wäre zum Beispiel das Aetho(1¹)buten(1¹)ylbenzol

$$\begin{array}{c} O\,O \\ C_6H_5C{=}{=}CHCH_3 \\ | \\ C_3H_7 \end{array}$$

zusammengesetzt, so müssten bei der Spaltung durch Oxydation Propylphenylketon und Acetaldehyd entstehen. Im anderen Falle hätte es die Konstitution

1) Wiener Monatshefte 4. 153, 616.



und die Spaltungsprodukte müssten Propionylbenzol und Propylaldehyd sein. Der Versuch hat ergeben, dass in allen Fällen die Doppelbindung zum grösseren Radikal geht. Im obigen Falle wurde das entstehende Propionylbenzol durch das Semicarbazon identifiziert.

Die Styrole wurden nach dem Fraktionieren im Vakuum der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen. Die Wasserstoffanlagerung erfolgte nach der Gleichung:

$$\mathrm{ArC : C_n H_{2n}} + \mathrm{H_2} = \mathrm{ArCH \cdot C_n H_{2n+1}}$$
$$\mathrm{C_n H_{2n+1}} \qquad\qquad \mathrm{C_n H_{2n+1}}$$

Die gesättigten Kohlenwasserstoffe wurden zum Schluss noch längere Zeit mit 3% Kaliumpermanganatlösung auf der Schüttelmaschine behandelt, um die letzten Spuren ungesättigter Verbindungen durch Oxydation zu entfernen.

Beim Uebergang in gesättigten Kohlenwasserstoff fällt der Siedepunkt der Styrole im Vakuum um 8—10°, eine Beobachtung, die in allen Fällen gemacht wurde. Ferner zeigte sich zwischen den spezifischen Gewichten eine konstante Differenz von ca. 0,04, wobei die reduzierten Kohlenwasserstoffe das niedrigere spezifische Gewicht besitzen; auch die Aenderung des Brechungsexponenten geschieht mit einer gewissen Gesetzmässigkeit. Die Styrole haben stets den höheren Wert, und die Differenz beträgt 0,02—0,04.

Die Ausbeuten bei der Reduktion der 1¹-alkylierten Styrole nehmen nach meinen Versuchen mit wachsender Kohlenstoffanzahl der Seitenkette ab. Während die Ausbeute bei der Darstellung von Aetho(1¹)butylbenzol 70—75% beträgt, fällt sie bei der Reduktion des Aetho(1¹)-amen(1¹)ylbenzol zu Aetho(1¹)amylbenzol auf 25%, welches Verhältnis auch bei Reduktion des Aetho(1¹)hepten(1¹)-ylbenzol zum Aetho(1¹)heptylbenzol sich wieder findet.

Vom p-Methyltolylketon ausgehend, gelangte man durch Behandlung mit Magnesiumsjodäthyl, Chlorierung des tertiären Alkohols und Salzsäureabspaltung zum 1-Methyl-4-metho-(4^1)-propen-(4^1)-ylbenzol $C_6H_4(CH_3) \cdot C(CH_3) : CHCH_3$. Durch Natrium und Alkohol lässt sich dieses Styrol mit 50% Ausbeute zu dem gesättigten Kohlenwasserstoff reduzieren. Geht man vom p-Aceto-o-Xylol $C_6H_3(CH_3)_2 \cdot COCH_3$ aus, so gelangt man auf dem beschriebenen Wege zum 1,2-Dimethyl-4-metho(4^1)propen(4^1)ylbenzol $C_6H_4(CH_3)_2 \cdot C(CH_3) : CHCH_3$.

Bei der Reduktion erhält man das 1, 2-Dimethyl-4-metho-(4^1)propylbenzol. Während jedoch die Ausbeute, wie schon erwähnt, bei der erstgenannten Reduktion 50% beträgt, ist es hier nicht möglich gewesen, diese über 30% zu steigern. Diese Tatsache lässt die Vermutung zu, dass die Reduzierbarkeit von im Kern substituierten 1^1-alkylierten Styrolen mit Natrium und Alkohol von diesen Substituenten beeinflusst und verringert wird. Doch müssten zur Erhärtung dieser Vermutung noch Untersuchungen vorgenommen werden.

Experimenteller Teil.

Bei den ersten vier Synthesen diente das Propionylbenzol $C_6H_5COC_2H_5$ als Ausgangsprodukt. Es wurde nach der Methode von Friedel-Crafts aus Propionylchlorid und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bereitet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 18°, sein Siedepunkt bei 215°, sein spezifisches Gewicht bei 0° 1,000. Es wurde durch sein Semicarbazon charakterisiert.

2gr des Ketons wurden mit ca. 1gr Semicarbazidchlorhydrat, das in Wasser aufgelöst war, unter Zusatz von etwas Natriumacetat als Kondensationsmittel 6 Stunden lang geschüttelt, nach welcher Zeit sich das Semicarbazon ausgeschieden hatte. Es ist ein weisser Körper, der in schönen, stark glänzenden Blättchen krystallisiert, die in heissem Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol gut löslich F. P. 170 bis 173°. Bei 170° beginnt er langsam zu schmelzen, und sinkt bei 173° plötzlich zusammen. Das Semicarbazon ist zuerst von Beyme[1]) erhalten worden, welcher den Schmelzpunkt mit 173° angibt.

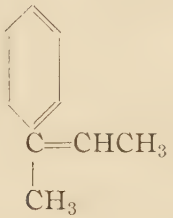
1) Leipzig, Dissertation 1900.

Stickstoffbestimmung.

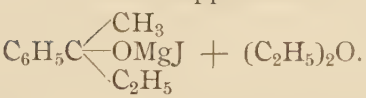
0,1133 gr Substanz ergaben 21,7 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 755 mm entsprechend N = 0,0250 gr.

Berechnet für $C_{10}H_{13}ON_3$:	Gefunden:
N = 21,99 %	N = 22,06 %.

Synthese des Metho(1¹)propen(1¹)yl-benzol.



Aetherdoppelsalz:



3,6 gr Magnesiumspähne wurden in einem trockenen Kolben mit Rückflusskühler mit 22 gr Jodmethyl, die im 3-fachen Volum absoluten Aethers gelöst waren, versetzt. Die Auflösung des Magnesiums ging unter stürmischer Reaktion vor sich, sodass man mit Eis kühlen musste. Nachdem der Prozess zur Ruhe gekommen war, liess man 13,5 gr Propionylbenzol, die im doppelten Volumen absoluten Aethers gelöst waren, aus einem Tropftrichter tropfenweise zufliessen. Auch die Einwirkung des Ketons auf das Jodmethylmagnesium ging so stürmisch vor sich, dass Eiskühlung notwendig war. Nach beendeter Reaktion zeigte sich ein Krystallbrei ausgeschieden, der schnell abgesaugt, und mit trockenem Aether ausgewaschen wurde. Das Aetherdoppelsalz ist ein weisses, krystallinisches Pulver; eine Probe wurde möglichst schnell, da es sich an der Luft sehr schnell zersetzt, in einen schwach vorgewärmten Exsiccator über Schwefelsäure gebracht und einige Zeit im Vakuum belassen.

Analyse des Salzes.

a) Jodbestimmung.

0,3557 gr Substanz wurden mit Wasser zersetzt. Silbernitrat und konzentrierte Salpetersäure zugefügt und unter Rühren einige Zeit gekocht und ergaben 0,2147 gr AgJ entsprechend J = 0,1166 gr.

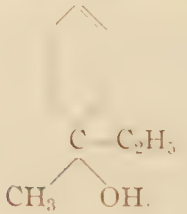
Berechnet für $C_{14}H_{23}O_2MgJ$:	Gefunden:
J = 33,96%	J = 32,75%.

b) Magnesiumbestimmung.

Aus dem Filtrat wurde das Magnesium als $MgNH_4PO_4$ gefällt und nach dem Glühen als $Mg_2P_2O_7$ gewogen $Mg_2P_2O_7$ = 0,1333 gr, entsprechend Mg = 0,0230 gr.

Berechnet für $C_{14}H_{23}O_2MgJ$:	Gefunden:
Mg = 8,09%	Mg = 6,46%.

Metho(1¹)propylol(1¹)benzol.



Das Aetherdoppelsalz wurde mit durch Schwefelsäure angesäuertem Eiswasser zersetzt, mit Aether aufgenommen, mit Natronlauge bis zur völligen Entfärbung geschüttelt und über geglühtem Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdampfen des Aethers ging der Alkohol bei 17 mm 105—106° (i. D.) über (Ausbeute 13 gr) $n_{D20°}$ = 1,5183. Er ist ein dickes farbloses Oel von schwachem Geruch, das von Klages und Hahn[1]) bereits aus Acetophenon und Magnesiumjodäthyl dargestellt worden ist (Siedepunkt 102° unter 14 mm, $n_{D22°}$ = 1,5158). Aus der Uebereinstimmung der Konstanten ergibt sich die Identität beider Körper.

1) B. B. 35. 3508, 2642.

Chloro(1¹)metho(1¹)propylbenzol.

Die ätherische Lösung des Carbinols wurde auf 0° abgekühlt und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt, was 7—8 Stunden in Anspruch nahm.

Metho(1¹)propen(1¹)yl-benzol.

$CH_3C{=}CHCH_3$.

Das Chlorid wurde zur Entfernung der überschüssigen Salzsäure in kaltes Wasser gegossen, mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Glaubersalz und Abdestillieren des Aethers versetzte man mit der ca. 5-fachen Menge trockenen Pyridins und erhitzte die Flüssigkeit 5 Stunden lang zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde unter Zusatz von Aether mit eiskalter 20% Schwefelsäure versetzt, bis der Geruch nach Pyridin verschwunden war, mit Wasser mehrfach geschüttelt, und über Glaubersalz und Pottasche getrocknet. Siedepunkt des Styrols unter 19 mm (i. D.) 82—83,5°, $n_{D19,5°} = 1{,}5337$. Das aus Acetophenon und Jodäthyl erhaltene Styrol siedet unter 17 mm bei 81—82°. $n_{D22°} = 1{,}529$. Die beiden Körper sind zweifellos identisch. Zur Charakterisierung des Styrols wurde das Nitrosylchlorid dargestellt.

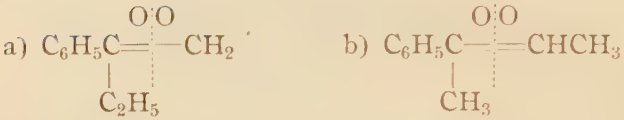
Eine kleine Menge Styrol wurde mit gleichen Mengen Aethylnitrit und Acetylchlorid versetzt. Dies Gemisch erstarrte in einer Kältemischung nach 3 Stunden zu einem weissen Krystallbrei, der abfiltriert und mit trockenem Aether gewaschen wurde. F.P. 104,5° (unter Zersetzung). Weisse glänzende Nädelchen, die in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht, in Ligroin schwer löslich sind.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,0520 gr Substanz ergaben 0,0364 gr AgCl, entsprechend Cl = 0,0090 gr.

Berechnet für $C_{10}H_{12}NOCl$: Cl = 17,97% Gefunden: Cl = 17,30%.

Konstitutionsnachweis:



Wie schon im theoretischen Teil erläutert, sind zwei Fälle der Konstitution möglich. Wäre a die richtige Konstitution, so müsste bei der Oxydation Propionylbenzol und Formaldehyd entstehen. Im 2. Falle Acetophenon und Acetaldehyd. Der Versuch lehrt, dass der zweite Fall hier vorliegt. 5gr Styrol wurden mit der gleichen Gewichtsmenge Kaliumpermanganat und mit verdünnter Schwefelsäure 15 Minuten lang gekocht und dann die Flüssigkeit der Dampfdestillation unterworfen. Das übergegangene Oel wurde in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Phenylhydrazinlösung versetzt. Nach einiger Zeit war die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abfiltriert mit Alkohol nachgewaschen wurde. F.P. 104° (F.P. des Phenylhydrazons des Acetophenons 105°).

Synthese des Aetho(1¹)propylbenzol.

$C_2H_5 - CH - C_2H_5$

Aetherdoppelsalz:

$C_6H_5COMgJ + (C_2H_5)_2O$

Magnesium löst sich auch in ätherischem Jodäthyl unter äusserst stürmischer Reaktionserscheinung auf, sodass

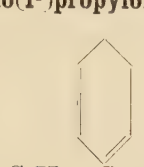
man mit Eis kühlen muss. Bei diesem Versuche löste man 3,6 gr Magnesium (Atomgewicht + 50% Ueberschuss) in 24 gr ätherischem Jodäthyl (Molekulargewicht + 50% Ueberschuss) auf, und liess, nachdem sich alles gelöst hatte, 13,5 gr ätherische Propionylbenzollösung (Molekulargewicht) tropfenweise zufliessen, wobei sich unter stürmischer Reaktion das feste Aethersalz abschied. Dasselbe wurde schnell abgesaugt und eine Probe kurze Zeit in einem Vakuumexsiccator getrocknet und analysiert.

Jodbestimmung.

0,2979 gr Substanz ergaben 0,1852 gr AgJ, entsprechend J = 0,1000 gr.

Berechnet für $C_{15}H_{25}O_2MgJ$:	Gefunden:
J = 32,73%	J = 33,57%.

Aetho(1¹)propylol(1¹)benzol.



$C_2H_5—C—C_2H_5$.
|
OH

Das Aethersalz ist mit Eiswasser und 20% Schwefelsäure zersetzt worden. Man nahm dann mit Aether auf, schüttelte bis zur völligen Entfärbung mit wenig verdünnter Natronlauge und mit Wasser und trocknete über Glaubersalz. Der tertiäre Alkohol, den man nach dem Verdampfen des Aethers erhielt, ist ein dickes, farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch. Siedepunkt unter 14 mm 107—109° (i. D.) unter 762 mm 223—224° (i. D.) $n_{D12,5°} = 1,51655$, spez. Gewicht $\frac{d\ 12,5°}{4°} = 0,9706$ (Ausbeute 11 gr).

Molekularrefraktion.

Für $C_{11}H_{16}O(\overline{\beta})$	Ber.: 50,97
	Gef.: 51,08.

Verbrennung.

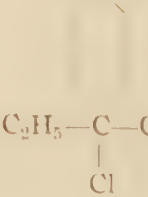
0,1913 gr Substanz ergaben 0,5622 gr CO_2 = 0,1540 gr C, 0,1755 gr H_2O = 0,0195 gr H.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O$:	Gefunden:
C = 80,49 %	C = 80,13 %
H = 9,75 %	H = 10,19 %.

Das Aetho(1¹)propylol(1¹)benzol ist auch aus Benzoesäureester und Magnesiumjodäthyl erhalten worden. Wie im theoretischen Teil dieser Arbeit erwähnt, lassen sich nach der Grignardschen Methode auch durch Einwirkung von 2 Molekülen Jodalkyl auf 1 Molekül des Esters tertiäre Carbinole mit guter Ausbeute darstellen. Die Behandlung ist eine ganz analoge wie bei Anwendung der Ketone.

Beim Eintragen der ätherischen Lösung des Esters in die Auflösung von Magnesium in ätherischem Jodäthyl ging wieder eine heftige Reaktion vor sich. Man musste durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser kühlen. Das ausgeschiedene Doppelsalz wurde nach Zersetzen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure mit Aether aufgenommen und zur Entfernung des ausgeschiedenen Jods mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser wurde der Aether abgedampft und die alkoholische Lösung des rückständigen Oeles zur Entfernung des etwa noch vorhandenen Esters mit dem doppelten Volum wässrigen Kalis (1 : 3) 3 Stunden mit Rückfluss erhitzt. Dann goss man die Flüssigkeit in Wasser, ätherte aus, neutralisierte mit verdünnter Schwefelsäure und trocknete nach dem Waschen mit Wasser über Glaubersalz. Der so dargestellte Alkohol ist vollkommen esterfrei. (Aus 35 gr Ester gewann man 25 gr Alkohol)

(1¹)Chloro-ätho(1¹)propylbenzol.



18 gr Alkohol wurden im 3-fachen Volumen trockenen Aethers gelöst und bei 0° mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Nach dem Sättigen ist es zur Verbesserung der Ausbeute gut, die Flüssigkeit im Eiswasser einige Stunden stehen zu lassen. Es wurde dann in kaltes Wasser gegossen, das Oel im Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man das Chlorid als ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem Geruch, das beim Erwärmen langsam Salzsäure abspaltet.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,1241 gr Substanz ergaben 0,0969 gr AgCl = 0,0240 gr Cl.

Berechnet für $C_{11}H_{15}Cl$:	Gefunden:
Cl = 19,42%	Cl = 19,33%.

Aetho(1¹)-propen(1¹)-yl-benzol.

(Amenylbenzol)

$C_2H_5C{=}CHCH_3$

15 gr des Chlorides sind mit der 5-fachen Menge Pyridins 5 Stunden lang zum Sieden erhitzt worden. Nach dem Erkalten wurde in Eiswasser gegossen, mit Aether aufgenommen, mit 20% Schwefelsäure versetzt und nach dem Waschen mit Wasser über schwefelsaurem Natrium getrocknet. Das Amenylbenzol lässt sich aus dem Chlorid auch in der Weise darstellen, dass man letzteres mit der bimolekularen Menge Pyridin in einer Volhard'schen Bombe auf 120° 4 Stunden lang erhitzt; die weitere Behandlung ist sonst der schon oben beschriebenen gleich (Ausbeute 14 gr). Dieses Styrol ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von starkem Geruch, der besonders in der Wärme hervortritt und an den des Cymols erinnert. Siedepunkt 91—93° (i. D.) unter 18 mm; unter 753 mm 197—198° (i. D.). Es addiert energisch Brom und entfärbt al-

koholische Permanganatlösung nach einigen Sekunden

$n_{D15^0} = 1{,}5266, \frac{d\ 14^0}{4^0} = 0{,}9173.$

Molekularrefraktion.

Für $C_{11}H_{14}(\overline{74})$ Ber.: 49,05
Gef.: 48,89.

Verbrennung.

0,2111 gr Substanz lieferten 0,6977 gr CO_2 = 0,1903 gr C. 0,1881 gr H_2O = 0,0209 gr H.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
C = 90,41%	C = 90,15%
H = 9,59%	H = 9,90%.

Zur Charakterisierung des Styrols wurde das Nitrosylchlorid dargestellt.

Gleiche Mengen Amenylbenzol, Aethylnitrit und Acetylchlorid gaben eine grüne Lösung, die in einer Kältemischung nach kurzer Zeit erstarrte. Nach dem Absaugen wurde mit trockenem Aether gewaschen. F.P. 117°. Weisse glänzende Nadeln, in Alkohol, Benzol und Eisessig löslich.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,1307 gr Substanz ergaben 0,0865 gr AgCl = 0,0214 gr Cl

Berechnet für $C_{11}H_{14}NOCl$:	Gefunden:
Cl = 16,76%	Cl = 16,37%.

Die Konstitution des Amenylbenzols ergibt sich ohne Weiteres, da die Alkylgruppen, die an demselben Kohlenstoffatom sitzen, gleich sind. Bei der Oxydation liefert es Propionylbenzol und Acetaldehyd.

Aetho(1¹)propylbenzol.

$C_6H_5 \cdot CH = C_2H_5$.

In eine Lösung von 11 gr Amenylbenzol in 150 gr absolutem Alkohol, die auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt worden war, wurden nach und nach 15 gr Natrium eingetragen. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Erkalten durch das

gebildete Natriumalkoholat zu einem Krystallbrei. Man goss in ein grosses Becherglas mit Eiswasser, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an und nahm mit Aether auf. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das rückständige Oel mit 3% Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung auf der Schüttelmaschine geschüttelt, mit schwefliger Säure entfärbt, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung über Glaubersalz getrocknet. Im Vakuum destilliert, siedet das Aetho(1¹)propylbenzol unter 12 mm bei 73—74° (i. D.), unter 753 mm bei 187°. Es ist ein farbloses, leichtflüssiges Oel von charakteristischem Möhrengeruch. $n_{D16^0} = 1{,}4988$, spez. Gewicht $\frac{d\ 15^0}{4^0} = 0{,}8755$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{11}H_{16}(\overline{\overline{3}})$ Ber.: 49,45
Gef.: 49,60.

Verbrennung.

0,3150 gr Substanz ergaben 1,0276 gr CO_2 = 0,2803 gr C, 0,3053 gr H_2O = 0,0339 gr H.

Berechnet für $C_{11}H_{16}$:	Gefunden:
C = 89,19%	C = 88,98%
H = 10,81%	H = 10,77%.

Sulfosäure des Aetho(1¹)propylbenzols.

5 gr des Kohlenwasserstoff wurden mit dem doppelten Volum konzentrierter Schwefelsäure von 6% Anhydridgehalt unter oftmaligem Umschütteln gelinde erwärmt, bis Lösung eingetreten war; eine Probe davon trübte sich mit Wasser nicht mehr.

Baryumsalz der Sulfosäure.

Die wässrige Lösung der Sulfosäure wurde mit geschlemmtem Baryumcarbonat neutralisiert und darauf einige Zeit gekocht. Nach dem Abfiltrieren vom ausgeschiedenen Baryumsulfat dampfte man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Das Baryumsulfosalz schied sich in schönen,

silberglänzenden Blättchen ab, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich waren. Der Körper wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Im Schmelzröhrchen bis auf 200° erhitzt, erlitt er keine Zersetzung. Er krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser.

Analyse.

0,1088 gr Substanz verloren bei 115° 0,0035 gr H_2O.
0,1049 gr Trockensubstanz ergaben 0,0416 gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	= 3,05 %	H_2O	= 3,21 %
Ba	= 23,17 %	Ba	= 23,35 %.

Ausser dem Baryumsalz der Sulfosäure wurde noch das Natriumsalz dargestellt, indem man die wässrige Lösung der Sulfosäure in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung goss. Nach einiger Zeit schied sich das Salz in perlmutterglänzenden Blättchen ab, die dieselben Eigenschaften zeigten wie das Baryumsulfosalz.

Chlorid der Sulfosäure

Das Natriumsalz wurde fein pulverisiert und in einem trockenen Kolben mit der doppelten Gewichtsmenge Phosphorpentachlorid auf einem lebhaft siedenden Wasserbade ½ Stunde erhitzt. Das erkaltete Reaktionsprodukt wurde mit Eiswasser versetzt, mit Aether aufgenommen, die trübe Lösung filtriert und getrocknet. Das Sulfochlorid ist ein gelblich gefärbtes Oel, welches sich beim Erhitzen auch im Vakuum zersetzt.

Amid der Sulfosäure

$SO_2NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_2H_5)_2$

Das Chlorid wurde mit der 10-fachen Menge fein gepulverten Ammoncarbonates in einer Porzellanschale verrieben, und die Mischung unter fortwährendem Umrühren über einer kleinen Flamme solange erwärmt, bis der Geruch nach dem Sulfochlorid verschwunden war. Nach dem Erkalten versetzte man mit Wasser, filtrierte und

wusch mehrfach mit Wasser nach. Das Sulfamid ist ein weisser Körper, der aus absolutem Alkohol in seidenglänzenden, radialstrahligen Krystallgruppen krystallisiert. Aus absolutem Alkohol unter Zugabe von Wasser erhält man es in schönen, weissen, glänzenden Blättchen. F.P. 89—90°.

Stickstoffbestimmung.

0,1074 gr Substanz ergaben 5,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 750 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{17}SO_2N$:	Gefunden:
N = 6,17%	N = 6%.

Das Amenylbenzol (Aetho(1¹)propen(1¹)ylbenzol) ist wie erwähnt von Dafert[1]) aus Amylbromidbenzol $C_6H_5 \cdot CH(C_2H_5)(CH_2CH_2Br)$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° in der Bombe dargestellt worden. Sein Amenylbenzol ging in 2 Portionen über; die erste bei 173°, die zweite, die er als ein Polymerisationsprodukt, Diamenylbenzol $C_{22}H_{28}$, auffasste, bei 208°. Bei fortgesetztem Destillieren ging Produkt I zum grossen Teil in das höher siedende über und konnte deshalb nicht rein dargestellt werden. Der Siedepunkt für die niedrig siedende Fraktion wurde mit 173—177° und das spez. Gewicht $d_{23°} = 0{,}8458$ angegeben, für die höher siedende Fraktion 208—212° $d_{23°} = 0{,}9601$. Diese Angaben differieren mit meinen Resultaten. Der Siedepunkt des reinen Aetho(1¹)propen-(1¹)ylbenzols liegt bei 752 mm bei 197—198°; das spez. Gewicht $\frac{d\ 14°}{4°} = 0{,}9173$. Man kann es längere Zeit unter gewöhnlichem Druck destillieren, ohne dass es sich polymerisiert oder Zersetzung erleidet.

Das Aetho(1¹)propylbenzol (Amylbenzol) ist schon im Jahre 1867 von Lippmann und Luginni aus Zinkäthyl und Benzalchlorid erhalten worden. Später ist es auch von Dafert[1]) auf dieselbe Weise dargestellt worden. Er beschreibt es als eine bei 178—180° siedende, lichtbrechende, stark aromatisch riechende Flüssigkeit. Spez. Gewicht $d_{21°} = 0{,}8731$. Das Baryumsulfosalz krystallisierte mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in grossen perlmutter-

1) Wiener Monatshefte 4. 153.

glänzenden Blättern und war in Wasser und Alkohol schwer löslich; beim Erhitzen erlitt es Zersetzung. Das von mir dargestellte reine Amylbenzol (Aetho(1¹)propylbenzol) siedet 8° höher, bei 187° unter 753 mm Druck. Das spez. Gewicht ist 0,8755 bei $\frac{115^0}{4^0}$. Das Baryumsulfosalz ist in Wasser leicht löslich, krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser und erleidet beim Erhitzen bis 200° keine Zersetzung.

Synthese des Aetho(1¹)butylbenzol.

$$C_2H_5 \cdot CH \cdot C_3H_7.$$

Aetherdoppelsalz: $C_6H_5C(C_2H_5)(OMgJ)(C_3H_7)—(C_2H_5)_2O.$

Angewandte Mengen 13,5 gr Propionylbenzol, 25 gr normal Propyljodid; 3,2 gr Magnesium. Das Magnesium löste sich in ätherischem n-Propyljodid unter stürmischer Reaktion. Analog dem schon beschriebenen ersten und zweiten Fall schied sich auch hier beim tropfenweisen Zufliessenlassen von Propionylbenzol, in absolutem Aether gelöst, unter Aufschäumen ein weisser Krystallbrei ab, von welchem eine Probe analysiert wurde.

Jodbestimmung.

0,3129 gr Substanz ergaben 0,1863 gr AgJ = 0,0101 gr J.

Berechnet für $C_{16}H_{27}O_2MgJ$:	Gefunden:
$J = 31,60\%$	$J = 32,18\%$.

Aetho(1¹)butylol(1¹)benzol.

$C_6H_5 \cdot C \cdot C_3H_7$

OH.

Das Doppelsalz wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das entstandene Oel mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge bis zur Entfärbung geschüttelt, mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Der Alkohol siedet im Vakuum unter 18 mm bei 117—119° (i. D.), unter 768 mm bei 219—220°. Brechungsexponent $n_{D14^\circ} = 1{,}5141$, spez. Gewicht $\frac{d\ 16^\circ}{4^\circ} = 0{,}9659$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{12}H_{18}O$ ($\overline{3}$) Ber.: 55,57
Gef.: 55,30.

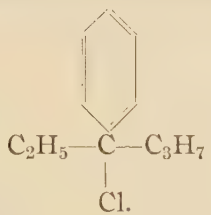
Verbrennung.

0,3459 gr Substanz ergaben 1,0213 gr CO_2 = 0,2785 gr C. 0,3105 gr H_2O = 0,0345 gr H.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 80,89 %	C = 80,51 %
H = 10,26 %	H = 9,97 %.

Der Alkohol ist ein dickes, farbloses Oel von schwachem, aromatischem Geruch. (Ausbeute 10 gr.)

(1¹)Chloro-ätho(1¹)butylbenzol.



Aus dem Carbinol wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas bei 0° bis zur Sättigung und Schütteln des Oeles mit verdünnter Sodalösung und Wasser das Chlorid als eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von schwachem Geruch erhalten, die beim Erwärmen langsam Salzsäure abspaltet. (Ausbeute 8 gr.)

Chlorbestimmung nach Carius.

0,2514 gr Substanz lieferten 0,1795 gr AgCl = 0,0451 gr Cl.

Berechnet für $C_{12}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Cl = 18,09 %	Cl = 17,66 %.

Aetho(1¹)-buten(1¹)ylbenzol.

$C_2H_5—C=CH—CH_2 \cdot CH_3$.

Das Chlorid geht beim Kochen mit der 5-fachen Menge Pyridin oder durch Erhitzen mit bimolekularer Menge Pyridin in einer Volhard'schen Bombe auf 120° glatt in das Styrol über. Dasselbe ist ein dünnflüssiges Oel von starkem Geruch, welches Brom unter Zischen addiert und alkoholische Permanganatlösung nach einigen Sekunden entfärbt. Siedepunkt unter 20 mm Druck 104—106° (i. D.), unter 751 mm Druck 209°; Brechungsexponent $n_{D14^0} = 1{,}5262$; spez. Gewicht $\overset{d\ 18^0}{4^0} = 0{,}9212$. (Ausbeute 8 gr.)

Molekularrefraktion.

Für $C_{12}H_{16}$ ($\overline{4}$) Ber.: 53,65
Gef.: 53,35.

Verbrennung:

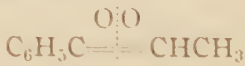
0,4110 gr Substanz ergaben 1,3530 gr CO_2 = 0,3690 gr C.
0,3645 gr H_2O = 0,0405 gr H.

Berechnet für $C_{12}H_{16}$:	Gefunden:
C = 90%	C = 89,78%
H = 10%	H = 9,85%.

Versuche ein Nitrosylchlorid zu erhalten misslangen.

Konstitutionsnachweis.

I.

II. 

Wäre das Styrol nach I zusammengesetzt, so müssten bei der Spaltung mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure das Ausgangsketon Propionylbenzol und Propylaldehyd entstehen. Im zweiten Falle Butyrylbenzol und Acetaldehyd. Bei der Oxydation hat sich gezeigt, dass das Styrol nach Formel I konstituiert ist, da man Pro-

pionylbenzol erhielt, das durch das Semicarbazon identifiziert wurde. F.P. 170—173°.

Aetho(1¹)butylbenzol.

$C_2H_5—CH—C_3H_7$.

Das Aetho(1¹)buten(1¹)ylbenzol liess mit sehr guten Ausbeuten (70—75%) durch Natrium und Alkohol zum gesättigten Kohlenwasserstoff reduzieren. Man erhitzte die zu reduzierende Menge Styrol mit der 10—12-fachen Menge Alkohol zum Sieden und trug metallisches Natrium (gleiche Menge wie angewandtes Styrol) durch den langen Rückflusskühler ein. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gegossen, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen, und nach dem Verdampfen des Aethers 3 Stunden mit 3% Kaliumpermanganatlösung auf der Schüttelmaschine, zur Entfernung von nicht reduziertem Styrol, geschüttelt. Nach dem Entfärben mit schwefliger Säure wurde mit Aether aufgenommen, mit Wasser mehrfach gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Der Kohlenwasserstoff siedet unter 16 mm bei 91—93° (i. D.); unter 763 mm Druck bei 203°; Brechungsexponent $n_{D15°} = 1{,}5027$; spez. Gewicht $\frac{d\ 18°}{4°} = 0{,}8886$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{12}H_{18}(\overline{/3})$ Ber.: 54,05
Gef.: 53.87.

Verbrennung.

0,1564 gr Substanz ergaben 0,5077 gr CO_2 = 0,1385 gr C, 0,1578 gr H_2O = 0,0175 gr H.

Berechnet für $C_{12}H_{18}$:	Gefunden:
C = 88,89%	C = 88,56%
H = 11,11%	H = 11,19%.

Sulfosäure des Aetho(1¹)butylbenzols.

Einige Gramme des Kohlenwasserstoffes wurden in konzentrierter Schwefelsäure von 6% Anhydridgehalt gelöst; eine Probe davon trübte sich mit Wasser nicht mehr.

Baryumsalz der Sulfosäure.

Die wässrige Lösung der Sulfosäure wurde mit geschlemmtem Baryumcarbonat neutralisiert und eine Zeit lang gekocht; dann wurde noch heiss filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Das Baryumsalz der Sulfosäure krystallisiert mit 1 Mol. Krystallwasser in weissen, stark glänzenden Blättchen, die in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich sind.

Analyse.

0,1198gr Substanz verloren bei 115° 0,0038gr H_2O, 0,1160gr Trockensubstanz ergaben 0,0447gr $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_{12}H_{17}SO_3)_2Ba + H_2O$:		Gefunden:	
H_2O	= 2,83%	H_2O	= 3,17%
Ba	= 22,15%	Ba	= 22,58%.

Synthese des Aetho(1¹)amylbenzol.

$C_2H_5—CH—C_4H_9$.

Angewandte Menge: 30gr Propionylchlorid, 50gr Butyljodid, 6gr Magnesium.

Das Magnesium löste sich bei diesem Versuche lange nicht unter derselben heftigen Reaktionserscheinung in Butyljodid auf wie bei Anwendung von Methyl-Aethyl- oder n-Propyljodid. Die Auflösung war trotz eines ziemlichen Ueberschusses von Butyljodid keine quantitative. Beim tropfenweisen Zufliessenlassen von Propionylbenzol in absolutem Aether schied sich kein Krystallbrei aus. Die dunkelgefärbte Flüssigkeit wurde ½ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten liess man noch

einige Stunden stehen, goss dann die Flüssigkeit in angesäuertes Wasser, nahm mit Aether auf und schüttelte zur Entfernung von ausgeschiedenem Jod mit verdünnter Natronlauge. Nach dem Waschen mit Wasser wurde die ätherische Lösung über Glaubersalz getrocknet. Beim Destillieren des tertiären Alkohols im Vakuum trat Wasserabspaltung ein. Es musste daher davon abgesehen werden, den Alkohol zu isolieren; man nahm wieder mit Aether auf, schüttelte zur Entfernung des abgespaltenen Wassers mit festem Glaubersalz, und sättigte die Lösung bei 0° mit trockenem Salzsäuregas. Man liess dann einige Stunden stehen, goss die Flüssigkeit in Wasser, schüttelte zur Neutralisation der überschüssigen Salzsäure mit verdünnter Sodalösung und wusch mit Wasser nach. Da das Chlorid nicht rein, sondern mit Styrol gemischt war, welches sich aus dem tertiären Alkohol direkt durch Wasserabspaltung gebildet hatte, sah man davon ab, das Chlorid zu analysieren. Es geht aber glatt beim Kochen mit der 5-fachen Menge Pyridin in das Styrol über. (Ausbeute 13 gr).

Aetho(1¹)amylen(1¹)ylbenzol.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C{=}CHCH_2CH_2CH_3.$

I. $C_6H_5C(C_2H_5){=}C_4H_8.$ II. $C_6H_5C(C_4H_9){=}CHCH_3.$

Die Frage, ob das Styrol nach Formel I oder nach II zusammengesetzt ist, wurde durch Oxydation des Styrols mittelst Kaliumpermanganat und Schwefelsäure entschieden, wobei es in Propionylbenzol und Butyraldehyd zerfiel. Das Propionylbenzol wurde durch das Semicarbazon identifiziert. (FP. 170 bis 173°.) — Das Styrol ist ein leicht bewegliches, farb-

loses Oel von starkem, nicht näher zu beschreibendem Geruche, das Brom unter Zischen addiert und alkoholische Permanganatlösung nach wenigen Sekunden entfärbt. Es siedet unter 15 mm Druck bei 105—107° (i. D.), unter 757 mm Druck bei 215°; Brechungsexponent $n_{D_{19}} = 1.5218$; spez. Gewicht $\frac{d\ 19^0}{4^0} = 0{,}9176$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{13}H_{18}(\overline{4})$ Ber.: 58,25
Gef.: 57,80.

Verbrennung.

0,2916 gr Substanz ergaben 0,9534 gr CO_2 = 0,2600 gr C. 0,2637 gr H_2O = 0,0293 gr H.

Berechnet für $C_{13}H_{18}$:	Gefunden:
C = 89,65%	C = 89,17%
H = 10,35%	H = 10,05%.

Aetho(1¹)amylbenzol.

$C_2H_5 \quad CH \quad C_4H_9$

8 gr Styrol wurden in der 15-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt; dann brachte man 15 gr metallisches Natrium hinzu. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von Alkoholat, den man in Wasser goss. Es wurde hierauf mit 20% Schwefelsäure angesäuert; mit Aether durchgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen und der Aether verdampft. Das Rohöl wurde mit 3% Permanganatlösung 3 Stunden lang bis zur bleibenden Rotfärbung geschüttelt, mit schwefliger Säure entfärbt, mit Aether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Die Ausbeute an ganz reinem Kohlenwasserstoff ist eine sehr geringe; man erhielt ca. 1½ gr ganz reines Produkt. Das Aetho(1¹)-

amylbenzol ist ein dünnflüssiges, farbloses, stark riechendes Oel, das unter 15 mm Druck bei 98—100° (i. D.), unter 756 mm Druck bei 210° siedet. Brechungsexponent $n_{D19^0} = 1{,}5004$; spez. Gewicht $\frac{d\ 23^0}{4^0} = 0{,}8809$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{13}H_{20}(\overline{3})$ Ber.: 58,65
Gef.: 58,76.

Verbrennung.

0,2390 gr Substanz ergaben 0,7748 gr $CO_2 = 0{,}2113$ gr C. 0,2455 gr $H_2O = 0{,}0273$ gr H.

Berechnet für $C_{13}H_{20}$:	Gefunden:
C = 88,63 %	C = 88,41 %
H = 11,37 %	H = 11,42 %.

Der Kohlenwasserstoff lässt sich leicht sulfurieren. Die Sulfosäure ist in Wasser löslich; das Natriumsalz der Sulfosäure krystallisiert in weissen, stark glänzenden Blättchen, die in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer löslich sind.

Die Fähigkeit der Styrole durch Natrium und Alkohol zu gesättigten Kohlenwasserstoffen mit guten Ausbeuten reduzierbar zu sein, scheint, wie bereits im theoretischen Teil ausgeführt, eine beschränkte zu sein, und hängt vielleicht ab von der Grösse des an der Doppelbindung sitzenden Alkylrestes. Da das Aetho(1¹)amylen(1¹)ylbenzol sich nur mit schlechten Ausbeuten reduzieren liess, konnte man annehmen, dass ein Aetho(1¹)hepten(1¹)ylbenzol sich ebenso schlecht oder gar noch schlechter reduzieren lassen werde, was der Versuch auch tatsächlich bestätigt hat. Man ging dabei vom Hexylphenylketon $C_6H_5COC_6H_{13}$ aus. Dieses Keton ist zuerst von Krafft[1]) aus Heptylsäure $C_6H_{13} \cdot COOH$ respektive Heptoylchlorid $C_6H_{13} \cdot COCl$ und Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid nach der Friedel-Crafts'schen Methode dargestellt worden. Das Heptoyl-

1) B. B. 19. 2987.

chlorid kann man aus Heptylsäure statt mit Phosphorpentachlorid auch mit Thionylchlorid in guter Ausbeute gewinnen. Man setzt zu Heptylsäure die berechnete Menge Thionylchlorid in kleinen Portionen zu und erwärmt schliesslich kurze Zeit auf dem Wasserbade.

Die Ausbeute bei der Darstellung des Ketons beträgt nur 60%. Es siedet unter 15mm bei 155° und schmilzt bei 17°; beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck bis zum Siedepunkt zersetzt es sich. Das spez. Gewicht, das von Krafft nicht bestimmt worden ist, wurde mit 0,9547 bei $\frac{d\ 17,5^{0}}{4^{0}}$ gefunden. Derivate wie das Semicarbazon oder Phenylhydrazon konnten trotz mehrfacher Versuche nicht erhalten werden.

Synthese des Aetho(1¹)heptylbenzols.

$$C_2H_5—CH—C_6H_{13}$$

Angewandte Mengen 25gr Hexylphenylketon, 30gr Jodäthyl, 4gr Magnesium.

Der tertiäre Alkohol konnte nicht rein dargestellt werden, da er schon beim Destilieren im Vakuum Wasser abspaltet. Man gewann ihn auf folgende Weise: 4gr Magnesium wurden in 30gr Aethyljodid in absolut ätherischer Lösung aufgelöst, tropfenweise 25gr Keton ebenfalls in ätherischer Lösung zugesetzt und auf dem Wasserbade schwach erwärmt. Es erfolgte ein einmaliges heftiges Aufschäumen, es schied sich aber kein Krystallbrei aus. Nach dem Erkalten wurde in Eiswasser gegossen, mit 20% Schwefelsäure versetzt, mit Aether aufgenommen, die durch etwas ausgeschiedenes Jod gefärbte Lösung durch Schütteln mit verdünnter Natronlauge entfärbt, mit Wasser mehrfach nachgewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Beim Destillieren im Vakuum spaltete der Alkohol, wie schon erwähnt, Wasser ab. Es

wurde daher davon Abstand genommen den Alkohol zu isolieren und bei Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung in die ätherische Lösung eingeleitet. Nachdem man die Flüssigkeit einige Stunden stehen gelassen hatte, goss man das Produkt in kaltes Wasser und schüttelte im Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung und mit Wasser und trocknete über Glaubersalz. Nach dem Verdampfen des Aethers erhielt man das Chlorid als ein schwach gelblich gefärbtes Oel, von schwachem Geruch höherer Fettsäuren. (Ausbeute 14 gr.)

Chlorbestimmung nach Carius.

0,3136 gr Substanz ergaben 0,1773 gr AgCl = 0,0439 gr Cl.

Berechnet für $C_{15}H_{23}Cl$:	Gefunden:
Cl = 14,88 %	Cl = 13,99 %.

Aetho(1¹)-hepten(1¹)ylbenzol.

12 gr des Chlorids wurden mit der 5-fachen Menge Pyridin 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt, nach dem Erkalten in Wasser gegossen, mit 20 % Schwefelsäure neutralisiert, mit Aether aufgenommen, mit Wasser geschüttelt und die ätherische Lösung über Glaubersalz getrocknet. (Ausbeute 10 gr.) Das Styrol ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von eigenartigem, starkem Geruch, das Brom unter Zischen addiert und alkoholische Permanganatlösung nach einigen Sekunden entfärbt. Es siedet unter 11 mm Druck bei 147—149° (i. D.), unter 730 mm Druck bei 246—248°; Brechungsexponent $n_{D15°} = 1{,}5097$; spez. Gew. bei $\frac{d\ 18°}{4°} = 0{,}8926$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{15}H_{22}$ ($\overline{|4}$) Ber.: 67,47.
Gef.: 67,75.

Verbrennung.

0,3587 gr Substanz ergaben 1,1686 gr CO_2 = 0,3187 gr C, 0,3421 gr H_2O = 0,0380 gr H.

Berechnet für $C_{15}H_{22}$:	Gefunden:
C = 89,11 %	C = 88,85 %
H = 10,89 %	H = 10,60 %

Das

Dibromid des Styrols

$C_6H_5CBr \cdot CHBr \cdot C_5H_{11}$

C_2H_5

wurde durch direkte Einwirkung von Brom auf das Aetho-(1¹)hepten(1¹)ylbenzol, Entfärben der durch überschüssiges Brom dunkel gefärbten Flüssigkeit mit schwefliger Säure, Aufnahme in Aether und Trocknen der ätherischen Lösung, als ein dickes, gelblich gefärbtes Oel von scharf gewürzartigem Geruch erhalten.

Brombestimmung nach Carius.

0,1598 gr Substanz ergaben:
0,1670 gr AgBr = 0,0706 gr Br.

Für $C_{15}H_{22}Br_2$ Berechnet:	Gefunden:
Br = 43,89 %	Br = 44,18 %

Konstitutionsnachweis.

Durch oxydative Spaltung mittelst Kaliumpermanganat und verdünnter Schwefelsäure wurde festgestellt, dass das Styrol die Zusammensetzung $C_6H_5C : C_6H_{12}$ hat, da man

C_2H_5

Propionylbenzol erhielt, das durch sein Semicarbazon charakterisiert wurde. F.P. 173°. Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, geht die Doppelbindung stets zum grösseren Radikal.

Die Reduktion zum gesättigten Kohlenwasserstoff $C_6H_5CH(C_2H_5)(C_6H_{13})$ Aetho(1¹)heptylbenzol gelang, wie vorauszusehen war, nur mit geringer Ausbeute. Angewandte 8 gr Styrol, die in der 25 fachen Menge Alkohol gelöst und zum Sieden erhitzt worden waren, wurden mit 15 gr metallischem Natrium versetzt. Nach beendeter Reaktion liess man erkalten, goss in Wasser, säuerte mit 20 % Schwefelsäure an und ätherte aus. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser geschüttelt und der Aether ver-

dunstet. Das so erhaltene Rohöl schüttelte man mit 3% Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung; dann wurde mit schwefliger Säure entfärbt, mit Aether aufgenommen und nach dem Waschen mit Wasser über Glaubersalz getrocknet. Beim Destillieren im Vakuum ging ein Oel über, dessen Siedepunkt nicht konstant war, und das infolgedessen kein einheitlicher Körper gewesen ist. Die Hauptmenge ging unter 14 mm Druck bei 133—137° über (Ausbeute ca. 2 gr). Brechungsexponent $n_{D17°} = 1{,}4960$. Die bei 133—137° unter 14 mm übergegangene Fraktion liess sich leicht sulfurieren; das Natriumsalz der Sulfosäure krystallisiert in kleinen Blättchen und ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich.

Die regelmässigen Beziehungen zwischen den physikalischen und chemischen Konstanten der Alkohole, Styrole und gesättigten Kohlenwasserstoffe ergeben sich aus der Tabelle auf Seite 38.

Synthese des 1-Methyl-4-metho-(4¹)propylbenzol.

$CH_3—CH—C_2H_5$.

Als Ausgangsketon für diese Synthese diente das p-Methyltolylketon. Von demselben wurde das noch nicht bekannte Semicarbazon auf folgende Weise dargestellt. 2 gr des Keton wurden mit der alkoholischen Lösung von 1 gr Semicarbazidchlorhydrat unter Zusatz von etwas Natriumacetat 6 Stunden lang auf der Schüttelmaschine geschüttelt und 12 Stunden stehen gelassen, nach welcher Zeit die Oeltropfen zu weissen Krystallen erstarrt waren. Der Körper ist in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol und Benzol leichter löslich. Aus Alkohol umkrystallisiert er in kleinen, weissen Nadeln. F.P. 208°. (Etwas unterhalb des Schmelzpunktes beginnt der Körper sich zu zersetzen).

	Siedepunkt (i. D.)		Spez.Gew. $\frac{d\,t^0}{4^0}$	n_D	Molekularrefraktion ber.	gef.
$C_{10}H_{14}O$ Metho(1¹)propylol(1¹)benzol	17 mm 105–106°	—	$\frac{d\,22^0}{4^0} = 0{,}9845$	20° 1,5180	46,36	45,94
$C_{10}H_{12}$ Metho(1¹)propen(1¹)ylbenzol	19 mm 82–83,5°	760 mm 191–193°	$\frac{d\,22^0}{4^0} = 0{,}9091$	22° 1,5288	44,45	44,68
$C_{10}H_{14}$ Metho(1¹)propylbenzol	18 mm 72–73°	760 mm 172–173°	$\frac{d\,21^0}{4^0} = 0{,}8634$	21° 1,4894	44,84	44,80
$C_{11}H_{16}O$ Aetho(1¹)propylol(1¹)benzol	14 mm 107–109°	762 mm 223–224°	$\frac{d\,12{,}5^0}{4^0} = 0{,}9706$	12,5° 1,5165	50,97	51,08
$C_{11}H_{14}$ Aetho(1¹)propen(1¹)ylbenzol	18 mm 91–92,5°	753 mm 197–198°	$\frac{d\,14^0}{4^0} = 0{,}9173$	15° 1,5266	48,89	49,05
$C_{11}H_{16}$ Aetho(1¹)propylbenzol	18 mm 79–81°	750 mm 187°	$\frac{d\,15^0}{4^0} = 0{,}8755$	16° 1,4988	49,45	49,60
$C_{12}H_{18}O$ Aetho(1¹)butylol(1¹)benzol	18 mm 117–119°	768 mm 219–220°	$\frac{d\,16^0}{4^0} = 0{,}9659$	14° 1,5141	55,57	55,30
$C_{12}H_{16}$ Aetho(1¹)buten(1¹)ylbenzol	20 mm 104–106°	751 mm 209°	$\frac{d\,18^0}{4^0} = 0{,}9212$	14° 1,5262	53,65	53,35
$C_{12}H_{18}$ Aetho(1¹)butylbenzol	16 mm 91–93°	763,5 mm 203°	$\frac{d\,18^0}{4^0} = 0{,}8886$	15° 1,5027	54,05	53,87
$C_{13}H_{20}O$ Aetho(1¹)amylol(1¹)benzol	Spaltet im Vakuum Wasser ab.					
$C_{13}H_{18}$ Aetho(1¹)amylen(1¹)ylbenzol	15 mm 105–107°	756 mm 215°	$\frac{d\,19^0}{4^0} = 0{,}9176$	19° 1,5218	58,25	57,80
$C_{13}H_{20}$ Aetho(1¹)amylbenzol	15 mm 98–100°	756 mm 210°	$\frac{d\,23^0}{4^0} = 0{,}8809$	19° 1,5004	58,65	58,75
$C_{15}H_{24}O$ Aetho(1¹)heptylol(1¹)benzol	Spaltet im Vakuum Wasser ab.					
$C_{15}H_{22}$ Aetho(1¹)hepten(1¹)ylbenzol	11 mm 147–149°	730 mm 246–248°	$\frac{d\,18^0}{4^0} = 0{,}8926$	15° 1,5097	67,47	67,75
$C_{15}H_{24}$ Aetho(1¹)heptylbenzol	14 mm 133–137°	—	—	17° 1,4960	—	—

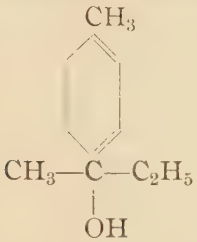
Stickstoffbestimmung.

$$C_6H_4(CH_3) \cdot \underset{\underset{CH_3}{\cdot}}{C} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = C_{10}H_{13}ON_3$$

0,1237 gr Substanz ergaben 23,6 ccm feuchten Stickstoff = 0,0271 gr N bei 18° und unter 755 mm Druck.

Für $C_{10}H_{13}ON_3$ Ber.: N = 21,99 %.
Gef.: N = 21,88 %.

1-Methyl-4-metho(4¹)-propylol(4¹)benzol.



5 gr Magnesium wurde in 31 gr Jodäthyl, die mit dem 3-fachem Volumen trockenen Aethers versetzt waren, gelöst, was, wie schon im Lauf dieser Arbeit berichtet, unter stürmischer Reaktionserscheinung vor sich ging. Dann wurde das Keton tropfenweise zufliessen gelassen; nach dem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade schied sich unter heftigem Aufschäumen ein Krystallbrei ab, der analog den früheren Fällen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde. Das gebildete Oel wurde mit Aether aufgenommen, mit verdünnter Natronlauge und Wasser geschüttelt und die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Beim Destillieren im Vakuum trat Abspaltung von Wasser ein. Der Alkohol ging dabei glatt in das Styrol über nach der Gleichung:

$$C_6H_4(CH_3)-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}(OH)(C_2H_5)-H_2O = C_6H_4(CH_3)-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CHCH_3 + H_2O.$$

Man erhielt das 1-Methyl-4-metho-(4¹)-propen(4¹)-ylbenzol rein, nachdem man das abgespaltene Wasser

durch nochmaliges Aufnehmen in Aether und Trocknen über geglühtem Glaubersalz entfernt hatte, durch eine zweimalige Destillation im Vakuum (Ausbeute 18 gr). Das Styrol ist ein leichtbewegliches, farbloses Oel von anisartigem Geruch, das energisch Brom addiert und alkoholische Permanganatlösung nach einigen Sekunden entfärbt. Es siedet unter 15 mm bei 93 - 94° (i. D.); unter 750 mm Druck bei 215°; Brechungsexponent $n_{D15^\circ} = 1{,}5327$; spez. Gewicht $\frac{d\,19^0}{4^0} = 0{,}9166$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{11}H_{14}(\overline{/4})$ Ber.: 49,05
Gef.: 49,41.

Verbrennung.

0,3520 gr Substanz ergaben 1,1638 gr CO_2 0,3174 gr C.
0,3066 gr H_2O = 0,0341 gr H.

Berechnet für $C_{11}H_{14}$:	Gefunden:
C = 90,41 %	C = 90,17 %
H = 9,59 %	H = 9,68 %.

Dibromid des Styrols.

$$C_6H_4(CH_3) \cdot \underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}Br—CHBr—CH_3$$

Brom wird unter Zischen addiert; das Dibromid ist ein schweres, gelbliches, gewürzartig riechendes Oel.

Brombestimmung nach Carius.

0,2743 gr Substanz ergaben 0,3341 gr AgBr 0,1422 gr Br.

Berechnet für $C_{11}H_{14}Br_2$:	Gefunden:
Br = 52,28 %	Br = 51,85 %.

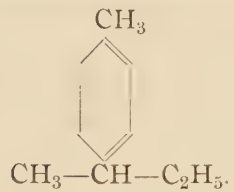
Konstitutionsnachweis.

$$\text{I. } C_6H_4(CH_3)—\overset{O\ O}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}=CHCH_3 \qquad \text{II. } C_6H_4(CH_3)—\overset{O\ O}{\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}}}=CH_2$$

Bei der oxydativen Spaltung entstehen nach I das Ausgangsketon und Acetaldehyd; nach II p-Aethyltolylketon und Formaldehyd.

4 gr Styrol wurde mit derselben Menge Kaliumpermanganat und 20% Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden erhizt. Das ausgeschiedene Mangansuperoxydhydrat wurde mit schwefliger Säure in Lösung gebracht und das Oel nach dem Reinigen durch das Phenylhydrazon und Semicarbazon als p-Methyltolylketon erkannt. Das Phenylhydrazon schmolz bei 94° (Literatur 95°). Das Semicarbazon bei 207—208°, und zeigte dieselbe Eigentümlichkeit, sich etwa unterhalb des Schmelzpunkts zu zersetzen, wie das aus dem Ausgangsketon dargestellte Produkt.

1-Methyl-4-metho(4[1])propylbenzol.



10 gr Styrol wurden in der 10-fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und mit 12 gr metallischem Natrium versetzt; die erkaltete Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen, mit 20% Schwefelsäure angesäuert, mit Aether und dann mit Wasser geschüttelt. Nach dem Verdampfen des Aethers wurde das Rohöl mit 3% Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung geschüttelt. Man entfärbte dann mit schwefliger Säure, ätherte aus, und wusch die ätherische Lösung mehrfach mit Wasser.

Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs unter 14 mm Druck 78—80° (i. D.) unter 748 mm Druck 187°; Brechungsexponenten $n_{D19,5} = 1{,}4976$; spez. Gewicht $\frac{d\ 19^0}{4^0} = 0{,}8745$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{11}H_{16}(\overline{/3})$ Ber.: 49,45
Gef.: 49,57.

Verbrennung.

0,2236 gr Substanz ergaben 0,7291 gr CO_2 = 0,1988 gr C. 0,2165 gr H_2O = 0,02405 gr H.

Berechnet für $C_{11}H_{16}$:	Gefunden:
C = 89,19 %	C = 88,90 %
H = 10,81 %	H = 10,75 %.

Sulfosäure des 1-Methyl 4-metho(4¹)propylbenzol.

Der Kohlenwasserstoff löst sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure mit 6 % Anhydridgehalt unter Bildung der Sulfosäure auf. Das

Natriumsalz der Sulfosäure

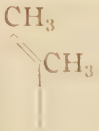
wurde durch Eingiessen der wässerigen Lösung der Sulfosäure in eine kalt gesättigte Kochsalzlösung erhalten. Es krystallisiert in kleinen, weissen, glänzenden Blättchen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Der Körper krystallisiert aus Alkohol ohne Krystallwasser

Schwefelbestimmung nach Carius.

0,1257 gr Substanz ergaben 0,1185 gr $BaSO_4$ = 0,0163 gr S.

Berechnet $C_{11}H_{15}SO_3Na$:	Gefunden:
S = 12,80 %	S = 12,96 %.

Synthese des 1, 2-Dimethyl-4-metho-(4¹)-propylbenzol.



$CH_3 \quad CH \quad C_2H_5$

Als Ausgangsmaterial zu dieser Synthese diente das p-Aceto-o-Xylol

das nach der Vorschrift von Claus[1]) aus o-Xylol und Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid bereitet wurde. Das spez. Gewicht geben Béhal und Anger[2]) mit 1,0185 (0°) an. Siedepunkt unter 13 mm Druck 124°, unter Atmosphärendruck 243°. Das Phenylhydrazon ist von Claus[3]) dargestellt worden. F.P. 113°.

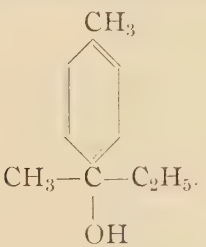
Das Semicarbazon fällt nach kurzer Zeit aus, wenn man Semicarbazidchlorhydrat, das in Alkohol aufgelöst ist, mit der doppelten Gewichtsmenge Keton schüttelt. Es ist ein weisser Körper, der in kleinen Nadeln krystallisiert, in Wasser und in absolutem Alkohol schwer, in Eisessig leicht löslich ist. Er wurde mehrmals aus Alkohol unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert. F.P. 227°. Wenig unterhalb des Schmelzpunkts tritt etwas Zersetzung ein.

Stickstoffbestimmung.

0,1302 gr Substanz ergaben 23 ccm feuchten Stickstoff unter 760 mm Druck und bei 14° = 0,02707 gr N.

Berechnet für $C_{11}H_{15}N_3O$:	Gefunden:
N = 20,49%	N = 20,78%

1, 2-Dimethyl-4-metho(4¹)propylol(4¹)benzol.



4,5 gr Magnesium wurden in 35 gr Aethyljodid, die im 3fachen Volumen trockenen Aethers gelöst waren, aufgelöst und tropfenweise mit 25 gr p-Aceto-o-Xylol, ebenfalls in ätherischer Lösung versetzt. Es trat eine lebhafte Reaktion ein; ein Krystallbrei schied sich nicht aus. Man erwärmte dann ½ Stunde auf dem

1) B. B. 18. 1856.
2) Bulletin 1893. 701.
3) J. f. pr. Chemie 41. 409.

Wasserbade und goss nach dem Erkalten die Flüssigkeit auf Eis, säuerte mit 20% Schwefelsäure an und nahm mit Aether auf. Nach dem Schütteln mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser, wurde die ätherische Lösung über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers erhielt man den tertiären Alkohol als ein dickes, farbloses Oel von schwachem Geruch (Ausbeute 22 gr). Er siedet unter 14 mm bei 129 –130° (i. D.). Brechungsexponent $n_{D\ 18,5^0} = 1{,}5276$; spez. Gewicht $\frac{d\ 16^0}{4^0} = 0{,}9827$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{12}H_{18}O$ Ber.: 55,57.
Gef.: 55,74.

Unter gewöhnlichem Druck bis auf 200° erhitzt spaltet er Wasser ab. Bei der ersten Darstellung dieses Carbinols fand die Abspaltung von Wasser schon beim Destillieren im Vakuum statt.

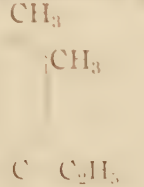
Die Tatsache, dass tertiäre Alkohole ($ArC\begin{matrix}R\\OH\\R'\end{matrix}$) beim Erhitzen, sowohl bei gewöhnlichem Luftdruck wie auch schon im Vakuum Wasser abspalten, habe ich, wie schon im Laufe dieser Arbeit berichtet, öfters beobachtet. So ist die Isolierung des Aetho(1¹)amylol(1¹)benzol, sowie die des Aetho(1¹)heptylol(1¹)benzol nicht gelungen, da diese Carbinole schon im Vakuum Wasser abspalten.

Verbrennung.

0,1856 gr Substanz ergaben 0,5515 gr $CO_2 = 0{,}1504$ gr C.
0,1642 gr $H_2O = 0{,}0182$ gr H.

Berechnet für $C_{12}H_{18}O$:	Gefunden:
C = 80,90%	C = 81,03%
H = 10,11%	H = 9,81%

1, 2 Dimethyl-4 chloro(4¹)metho(4¹)propylbenzol.



Das Chlorid wurde einmal nach der schon beschriebenen Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas bei 0° bis zur Sättigung in die ätherische Lösung des Alkohols und auch durch Einwirkung von Thionylchlorid auf den Alkohol erhalten.

12 gr Alkohol wurden in doppeltem Volumen absoluten Aethers gelöst und nach und nach mit der berechneten Menge Thionylchlorid versetzt.

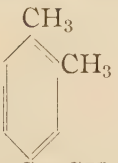
Beim jedesmaligen Eintragen des Thionylchlorides ging eine heftige Reaktion vor sich. Salzsäure entwich in Strömen. Das dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde einige Zeit auf dem Wasserbade schwach erwärmt, bis die Salzsäureentwicklung etwas nachgelassen hatte. Nach dem völligen Erkalten goss man in Wasser (um unverbrauchtes Thionylchlorid zu zersetzen), nahm mit Aether auf, schüttelte mit verdünnter Sodalösung und Wasser und trocknete über Pottasche oder Glaubersalz. — Das Chlorid ist ein gelblich gefärbtes Oel von schwachem Geruch, das beim Erwärmen langsam Salzsäure abspaltet. Ausbeute 8 gr.

Chlorbestimmung nach Carius.

0,3026 gr Substanz ergaben 0,2153 gr AgCl = 0,0532 gr Cl.

Berechnet für $C_{12}H_{17}Cl$:	Gefunden:
Cl = 18,07 %	Cl = 17,60 %.

1, 2-Dimethyl-4-metho-4¹-propen(4¹)ylbenzol.



$CH_3 \cdot C{=}CH \cdot CH_3$.

12 gr des Chlorids wurden mit der 5-fachen Menge trockenen Pyridins 6 Stunden lang gekocht, nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt, mit 20 % Schwefelsäure neutralisiert und mit Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde nach dem Waschen mit Wasser über Glaubersalz getrocknet, und das Styrol nach dem Verdunsten des

Aethers im Vakuum destilliert (Ausbeute 10 gr). Siedepunkt unter 13 mm 113–114° (i. D.); unter 756 mm 228 bis 229°; Brechungsexponent $n_{D18°} = 1{,}5395$; spezifisches Gewicht $\frac{d\ 18^0}{4^0} = 0{,}9424$.

Molekularrefraktion.

Für $C_{12}H_{16}(\overline{/4})$ Ber.: 53,66
Gef.: 53,23.

Das Styrol ist ein bewegliches, farbloses Oel von starkem, aromatischem Geruch. Es addiert Brom unter Zischen und entfärbt alkoholische Permanganatlösung nach einigen Sekunden.

Verbrennung.

0,1615 gr Substanz ergaben 0,5309 gr CO_2 = 0,1448 gr C. 0,1400 gr H_2O = 0,0156 gr H.

Berechnet für $C_{12}H_{16}$:	Gefunden:
C = 90 %	C = 89,66 %
H = 10 %	H = 9,66 %.

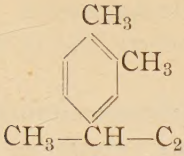
Konstitutionsbeweis.

$$\text{I. } C_6H_3(CH_3)_2\text{-}\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle OO}{C}}\text{—}CH_3 \qquad \text{II. } C_6H_3(CH_3)_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle OO}{C}}\text{—}CHCH_3$$

Wäre das Styrol nach I konstituiert, so müsste man bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure p-Propionyl-o-Xylol und Formaldehyd finden. Der Versuch zeigte jedoch, dass die Zusammensetzung des Styrols der Formel II entspricht.

2 gr des Styrols wurden mit derselben Menge Kaliumpermanganat in wässiger Lösung und mit Schwefelsäure ½ Stunde zum Sieden erhitzt und dann Wasserdampf durchgeleitet; aus dem übergegangenen Oel konnte ein Semicarbazon erhalten werden, das aus Eisessig mehrfach umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 226° zeigte. Etwas unterhalb des Schmelzpunktes begann sich der Körper zu zersetzen. Alle Eigenschaften stimmen mit denen des aus dem Ausgangsketon dargestellten Semicarbazons überein.

1, 2-Dimethyl-4-metho(4¹)propylbenzol.



13 gr Styrol wurden in 200 gr absolutem Alkohol gelöst, das Gemisch zum Sieden erhitzt und mit 26 gr Natrium versetzt. Nach dem Erkalten, wobei die ganze Masse durch das gebildete Natriumalkoholat zu einem Krystallbrei erstarrte, wurde in Wasser gegossen, mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether aufgenommen und nach Waschen mit Wasser der Aether verdampft. Das rückständige Oel wurde zur Entfernung von nicht reduziertem Styrol wie immer mit 3% Permanganatlösung bis zur bleibenden Rotfärbung geschüttelt. Man entfärbte dann mit schwefliger Säure, nahm mit Aether auf, trocknete über geglühter Pottasche und Glaubersalz. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrug nur 4 gr (30%). Siedepunkt unter 13 mm bei 99—101° (i. D.), unter 756 mm 208—209°; Brechungsexponent $n_{D16°} = 1{,}5112$; spez. Gewicht $\frac{d\ 21°}{4°} = 0{,}8980$.

Molekularrefraktion.

Berechnet für $C_{12}H_{18} = 54{,}05$

Gefunden = 54,055.

Verbrennung.

0,1254 gr Substanz ergaben 0,4078 gr $CO_2 = 0{,}1112$ gr C, 0,1289 gr $H_2O = 0{,}0143$ gr H.

Berechnet für $C_{12}H_{18}$:	Gefunden:
C = 88,89%	C = 88,68%
H = 11,11%	H = 11,40%.

Der Kohlenwasserstoff ist ein farbloses, dünnflüssiges Oel von stark aromatischem Geruch.

Sulfosäure des 1, 2-Dimethyl-4-metho(4¹)propylbenzol.

Der Kohlenwasserstoff lässt sich mit konzentrierter Schwefelsäure von 6% Anhydridgehalt leicht sulfurieren; das

Natriumsalz der Sulfosäure

krystallisiert ohne Krystallwasser in kleinen farblosen, stark glänzenden Blättchen, die in Wasser gut, in Alkohol schwer löslich sind.

Natriumbestimmung.

0,0750 gr Substanz ergaben 0,0210 gr Na_2SO_4 = 0,0068 gr Na.

Berechnet für $C_{12}H_{17}SO_3Na$:	Gefunden:
Na = 8,71 %	Na = 9,07 %.

	Siedepunkt		n_D	$\frac{dt^0}{4^0}$	Molekularrefraktion berechnet	Molekularrefraktion gefunden	
$C_{11}H_{16}O$ 1-Methyl-4-metho(4¹)propylol-(4¹)benzol	Spaltet im Vakuum Wasser ab.						
$C_{11}H_{14}$ 1-Methyl-4-metho(4¹)propen(4¹)-yl-benzol	15 mm 93—94°	750 mm 215°	15° 1,5327	19° 0,9166	49,05	49,41	
$C_{11}H_{16}$ 1-Methyl-4-metho(4¹)propylbenzol	14 mm 78—80°	748 mm 187°	15° 1,4976	19° 0,8745	49,45	49,57	Ausbeute 50%
$C_{12}H_{18}O$ 1, 2-Dimethyl-4-metho(4¹)propylol(4¹)benzol	14 mm 129—130°	—	18° 1,5275	16° 0,9827	55,57	55,74	
$C_{12}H_{16}$ 1, 2-Dimethyl-4-metho(4¹)propen(4¹)-yl-benzol	13 mm 113—114°	756 mm 228—229°	18° 1,5395	18° 0,9424	53,66	53,23	
$C_{12}H_{18}$ 1, 2-Dimethyl-4-metho(4¹)propylbenzol	13 mm 99—101°	756 mm 208—209°	16° 1,5112	21° 0,8980	54,05	54,055	Ausbeute 30%

Lebenslauf.

Geboren wurde ich Walter Ludwig Halle als Sohn des jüdischen Fabrikanten Sally Halle am 9. Juni 1881 in Berlin. Schon im Jahre 1884 zog mein Vater mit seiner Familie nach Wien und ist österreichischer Staatsangehöriger geworden. Auch ich bin österreichischer Staatsbürger. Mein Vater ist im April 1903 gestorben. — Ich besuchte die Volksschule, Unter-Realschule und Handelsakademie in Wien, und habe an letztgenannter Schule maturiert. Nach längerer Krankheit bezog ich im Winter 1899 die Universität Heidelberg, die ich bis zum Schlusse meiner Studien nicht verlassen habe.